

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

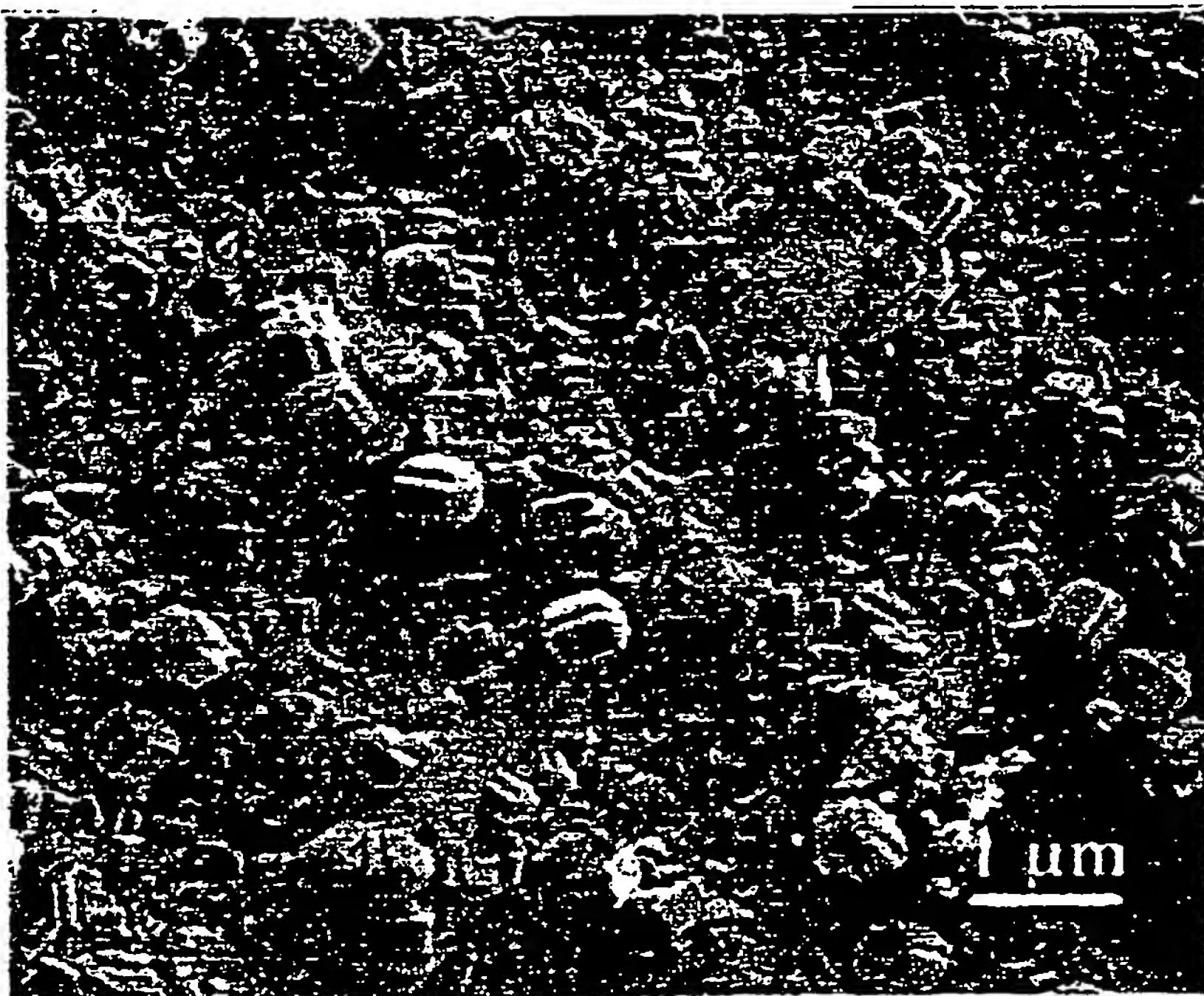
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/38259 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 71/02**, 67/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/11756**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Oktober 2001 (11.10.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
100 55 611.6 9. November 2000 (09.11.2000) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]**; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]**; Lerchenhain 84, 48301 Nottuln (DE). **HYING, Christian [DE/DE]**; Münsterstrasse 32, 46414 Rhede (DE). **KUPPINGER, Franz-Felix [DE/DE]**; Rudolf-Virchow-Strasse 37 a, 45768 Marl (DE). **TOMANDL, Gerhard [DE/DE]**; Schulweg 37, 09599 Freiberg (DE). **HOFFMANN, Jenny [DE/DE]**; Dorfstrasse 11 a, 09661 Riechberg (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **ZEOLITE MEMBRANES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF ZEOLITE MEMBRANES**

(54) Bezeichnung: **ZEOLITHMEMBRANE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DIE VERWENDUNG DER ZEOLITHMEMBRANE**



(57) Abstract: The invention relates to an inorganic membrane which comprises a layer of crystals displaying molecular screening characteristics and acts as an active separating layer. The invention also relates to a method for the production of such membranes and the use thereof. Membranes are used for various chemical or physical processes e.g. material separation processes. Such membranes are often polymer-based. Said polymers are not particularly resistant to solvents and high temperatures. The aim of the invention is to provide an inorganic membrane. The inventive inorganic membrane consists of inorganic components and is characterized by a high degree of stability with respect to acids and high temperatures. According to the invention, a support material which is permeable with respect to materials is used and a crystal solution which contains the components for synthesis of

zeolites is introduced therein. An active separating layer is crystallized in the support material as a result of said crystal solution. The inventive membrane can be used for the separation of materials, especially for separating gases. One advantage of the inventive membrane is that it can be embodied in a flexible form.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 02/38259 A1



(74) **Gemeinsamer Vertreter: CREA VIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; PATENTE + MARKEN, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).**

(81) **Bestimmungsstaaten (national): CA, CZ, JP, NO, PL, US.**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine anorganische Membran, welche als trennaktive Schicht eine Schicht aus Kristallen, die Molekularsiebeigenschaften aufweisen, enthält, eine Methode zur Herstellung solcher Membrane und deren Verwendung. Für verschiedene chemische oder physikalische Prozesse, wie z.B. Stofftrennungsprozesse werden Membrane eingesetzt. Häufig werden Membrane auf Basis von Polymeren eingesetzt. Diese Polymere sind relativ unbeständig gegenüber Lösemitteln und hohen Temperaturen. Vor diesem Hintergrund war es Ziel der vorliegenden Erfindung, eine anorganische Membran zur Verfügung zu stellen. Die erfindungsgemäße anorganische Membran besteht aus anorganischen Bestandteilen und zeichnet sich durch eine große Stabilität gegenüber Säuren und hohen Temperaturen aus. Erfindungsgemäß wird ein stoffdurchlässiges Trägermaterial mit einer Kristallisationslösung, die die Komponenten für die Synthese von Zeolithen aufweist, in ein stoffdurchlässiges Trägermaterial eingebracht. Aus der Kristallisationslösung wird in dem Trägermaterial eine trennaktive Schicht kristallisiert. Die erfindungsgemäße Membran kann zur Stofftrennung, insbesondere zur Gasseparation eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Membran hat den Vorteil, dass sie flexibel ausgeführt sein kann.

Zeolithmembrane, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Zeolithmembrane

Beansprucht werden Zeolithmembrane, ein Verfahren zu deren Herstellung und die
5 Verwendung der Zeolithmembrane.

Ein in industriellen Verfahren häufig vorkommendes Problem ist die Stofftrennung, insbesondere die Trennung Mischungen aus Flüssigkeiten oder Gasen. Klassische Trennverfahren, wie z.B. Destillation, Extraktion oder Adsorption, sind relativ aufwendig.
10 Insbesondere zur Gasseparation werden Trennverfahren unter Verwendung von Membranen eingesetzt. Zurzeit werden häufig organische Membranen eingesetzt, obwohl diese nur begrenzt einsetzbar sind, da ihre chemische, mechanische und thermische Stabilität begrenzt ist.

In jüngerer Zeit sind keramische Materialien, die sich als Membran einsetzen lassen, entwickelt
15 worden, die eine ausreichende Stabilität in Bezug auf chemische, mechanische oder thermische Einflüsse aufweisen. Damit diese Membrane zur Gasseparation eingesetzt werden können, müssen sie eine definierte maximale Porengröße aufweisen.

Materialien mit definierten maximalen Porengrößen sind unter anderem Zeolithe. Je nach
20 Zusammensetzung und/oder Herstellungsverfahren lassen sich Alumosilikate bzw. Zeolithe herstellen, die eine bestimmte Porengröße aufweisen. Dadurch, dass Zeolithe eine definierte Porengröße aufweisen, eignen sie sich zur Trennung von Verbindungen bzw. Molekülen, weshalb solche Verbindungen häufig auch Molekularsiebe genannt werden. Durch Kombination von Zeolithen mit anorganischen Membranen lassen sich Zeolithmembranen herstellen, die zur
25 Trennung von bestimmten Gasgemischen geeignet sind.

Es sind bereits zahlreiche Versuche zur Herstellung und Verwendung von Kombinationen aus Membranen und Zeolithen beschrieben worden. Üblicherweise erfolgt die Herstellung solcher kombinierter Membranen nach einem Verfahren, bei welchem auf eine anorganische Membran
30 durch Hydrothermalsynthese in einer Kristallisationslösung nach heterogener Keimbildung eine Zeolithschicht auf die Membran aufkristallisiert wird.

Für die Trennung von Gemischen aus n-Butan und iso-Butan werden als Kriterium für eine gute Membranqualität Trennfaktoren von > 10 bei 100 kPa und 200 °C für Silikalit-1- und ZSM-5-Membrane angegeben. Eine auf einen planaren α - Al_2O_3 -Träger aufkristallisierte Silikalit-1-Membran zeigte einen Trennfaktor von 11 (Vroon, Keizer, Burggraaf, Verweij; J. Membr. Sci. 144 (1998) 65-76). Ähnlich gute Ergebnisse erzielten Giroir-Fendler et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 111 (1996) 127 und Kusakabe et al. J. Membr. Sci. 116 (1996) 39, an tubularen α - Al_2O_3 -Trägern.

In geringem Umfang werden solche Membrane schon kommerziell vertrieben. So beschreibt die Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. in der europäischen Patentanmeldung EP 0659469 die Erzeugung von Zeolith-A-Membranen durch Kristallisation von Zeolithen auf einen porösen Träger, vorzugsweise einen Aluminiumoxid-Träger. Bei der pervaporativen Trennung von Gemischen aus Ethanol und Wasser werden mit dieser Membran bei 105 °C Trennfaktoren größer 10000 bei einer Flussrate von ca. $4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ erreicht.

Durchgesetzt hat sich die industrielle Verwendung solcher Membrane aber bisher noch nicht, da trotz akzeptabler Trennleistungen die Herstellung solcher Membrane zeit- und kostenintensiv ist. Dies liegt insbesondere daran, dass die Anzahl der synthesebedingten Membrandefekte nur dadurch minimiert werden kann, dass der Herstellungsprozess, also das Aufkristallisieren mehrfach wiederholt wird. Dies führt außerdem zu einer Erhöhung der Membrandicke, damit zu einer Verminderung der Flussraten bei der Stofftrennung und somit wird die Verwendung dieser Membrane in Separationsverfahren uneffektiver.

In neuerer Zeit wird versucht, Zeolithmembrane innerhalb einer keramischen Schicht zu synthetisieren. So beschrieben Hoffmann et al. auf der 12. Deutschen Zeolith-Tagung 2000 auf einem Poster das ein neues Verfahren getestet wurde, mit welchem es gelingen sollte, eine Zeolithmembran in den Poren eines porösen Trägers zu synthetisieren. Bei diesem Verfahren wird eine Zeolithsyntheselösung in den Träger infiltriert und erst danach erfolgt eine hydrothermale Behandlung der Probe. Es wurden keine weiteren Angaben über die Herstellungsparameter gemacht. Es konnte auch nicht der Nachweis erbracht werden, dass die so hergestellten Membrane für die Separation von Flüssigkeiten oder Gasen geeignet sind.

Moueddeb et al. (eingereicht bei J. Membr. Sci.) beschreiben ebenso wie die PCT-Anmeldung WO 95/29751 die Herstellung einer Zeolithmembran in den Poren eines zylindrischen Trägers auf Aluminiumoxid-Basis. Die Überprüfung ergibt, dass es möglich ist, eine nahezu defektfreie Zeolithmembran in den Poren eines zylindrischen Trägers auf Aluminiumoxid-Basis herzustellen.

5

Die beschriebenen Methoden zur Herstellung von Zeolithmembranen haben den Nachteil, dass sie zu Zeolithmembranen führen, die mechanisch nur sehr gering belastbar sind. Zudem ist die Herstellung solcher Zeolithmembrane relativ aufwendig und damit teuer, weshalb ein industrieller Einsatz solcher Membrane, z.B. zur Gasseparation, bis jetzt noch nicht erfolgt.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine Zeolithmembran, die relativ unempfindlich gegen mechanische Belastungen ist und einfach und günstig herzustellen ist, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.

15

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Einbringen einer Kristallisationslösung in ein stoffdurchlässiges Trägermaterial und anschließende Kristallisation einer trennaktiven Schicht in dem Trägermaterial eine keramische Membran erhalten werden kann, die verbesserte Eigenschaften bezüglich mechanischer und chemischer Stabilität aufweist, als herkömmliche Membranen, wobei die Eigenschaften unter anderem von der verwendeten Kristallisationslösung und damit z.B. vom hergestellten Zeolith-Typen abhängig sind.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine Membran, die ein stoffdurchlässiges Trägermaterial und eine trennaktive Schicht aufweist, nach Anspruch 1, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Membran zumindest eine trennaktive Schicht in dem stoffdurchlässigen Trägermaterial aufweist.

25

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran mit zumindest einer trennaktiven Schicht in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial nach Anspruch 2, die durch Einbringen einer Kristallisationslösung, welche die zur Synthese der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten aufweist, in ein Trägermaterial, wobei die in den Poren des Trägermaterial vorhandenen Gase von der Kristallisationslösung aus dem Trägermaterial

30

verdrängt werden, und anschließende Kristallisation der trennaktiven Schicht im Trägermaterial erhältlich ist.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer
5 Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial eine trennaktive Schicht synthetisiert wird.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer Membran gemäß
10 zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 für die Abtrennung von Verbindungen oder Molekülen, die eine durchschnittliche Größe von kleiner 10 nm aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Membrane haben den Vorteil, dass Sie je nach Verwendungszweck deutlich haltbarer sind als bis jetzt zur Verfügung stehende Membrane mit ähnlichen
15 Eigenschaften wie die der erfindungsgemäßen Membrane.

Die erfindungsgemäßen Membrane haben außerdem den Vorteil, dass als Trägermaterialien, in
welche die Schicht aus trennaktiven Kristallen eingebracht wird, preiswerte Materialien verwendet werden können.

20 Die erfindungsgemäßen Membrane zeichnen sich zusätzlich durch hervorragende Trenneigenschaften aus. Da die trennaktive Schicht sehr dünn ist, weist die erfindungsgemäße Membran trotz hoher Selektivität der Trennung einen großen Permeatfluss auf. Das gute Trennverhalten wird außerdem auch dadurch erzielt, dass die trennaktive Kristallschicht an ihren Kristallkorngrenzen so dicht ist, dass keine ungewollten Stoffdurchgänge möglich sind.

25 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Membran ist der, dass die Membran je nach verwendetem Trägermaterial flexibel und biegsam ist, ohne dass die guten Trenneigenschaften verloren gehen. Besonders vorteilhaft ist außerdem, dass die erfindungsgemäße Membran nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr preiswert auch in großen Flächen hergestellt werden
30 kann.

Das Herstellverfahren für die erfindungsgemäßen Membrane ist einfach und wirtschaftlich, da es

keinen besonderen technischen Aufwand erfordert.

Die erfindungsgemäße Membran wird im Folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass die Membran auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

5

Die erfindungsgemäße Membran, die ein stoffdurchlässiges Trägermaterial und zumindest eine trennaktive Schicht aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass die Membran zumindest eine trennaktive Schicht in dem stoffdurchlässigen Trägermaterial aufweist.

- 10 Erfindungsgemäße Membranen mit zumindest einer trennaktiven Schicht in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial sind durch Einbringen einer Kristallisationslösung, welche die zur Synthese der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten aufweist, in ein Trägermaterial, wobei die in den Poren des Trägermaterial vorhandenen Gase von der Kristallisationslösung aus dem Trägermaterial verdrängt werden, und anschließende
15 Kristallisation der trennaktiven Schicht im Trägermaterial erhältlich.

Unter einer Membran wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Werkstoff verstanden, der zur Trennung von Stoffen geeignet ist und somit für Teilchen bis zu einer bestimmten Größe durchlässig und für größere Teilchen undurchlässig ist.

20

Unter trennaktiver Schicht wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die Schicht verstanden, an welcher die eigentliche Stofftrennung stattfindet. Die maximale Porengröße der trennaktiven Schicht bestimmt deshalb die Größe der Teilchen, für welche die Membran gerade noch durchlässig ist.

- 25 Das in der erfindungsgemäßen Membran vorhandene stoffdurchlässige Trägermaterial kann Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien umfassen. Vorzugsweise weist das stoffdurchlässige Trägermaterial Gewebe, Vliese, Sinterpulver oder Sinterfasern aus Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien auf. Ebenso kann das stoffdurchlässige Trägermaterial Gewebe oder Vliese aus Kohlenstoffgewebe aufweisen. Das stoffdurchlässige
30 Trägermaterial kann auch ein Material sein, welches selbst als Mikrofiltrationsmembran, Ultrafiltrationsmembran, Nanofiltrationsmembran oder Gasseparationsmembran verwendet

werden kann. Es sind also auch solche Materialkombination als Trägermaterial verwendbar, bei welchen eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran als Schicht auf und/oder in einen Träger oder in und/oder auf eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran aufgebracht wurde.

5

Die Herstellung solcher Materialien, bzw. Materialkombinationen wird z.B. in den PCT-Anmeldungen WO 96/00198, WO 99/15262 oder WO 99/15272 beschrieben. All diese Materialien basieren auf Verbundwerkstoffen, die ein anorganisches bzw. keramisches Material aufgebracht auf und in einen porösen Träger aufweisen. Die erfindungsgemäße Membran kann
10 als Trägermaterial sowohl die nachfolgend beschriebenen Verbundwerkstoffe als auch die diesen zu Grunde liegenden Träger aufweisen.

Die Verbundwerkstoffe weisen als Basis zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger auf. Auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des
15 Trägers weist der Träger zumindest eine anorganische Komponente auf, die im Wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist. Unter dem Inneren eines Trägers werden in die Hohlräume oder Poren in einem Träger verstanden.

20 Die Verbundwerkstoffe können durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung, zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf eine durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende
25 Suspension auf oder im oder auf und im Träger verfestigt wird, erhalten werden.

Die Verbundwerkstoffe können aber auch durch Gasphasenabscheidung, Imprägnation oder Copräcipitation erhalten werden.

30 Die Verbundwerkstoffe können für Gase, Feststoffe oder Flüssigkeiten durchlässig sein, insbesondere für Teilchen mit einer Größe von kleiner 10 nm. Die Zwischenräume in den

Verbundwerkstoffen können Poren, Maschen, Löcher, Kristallgitterzwischenräume oder Hohlräume sein. Der Träger kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Die Träger, welche die vorgenannten Materialien aufweisen können, können durch eine chemische, thermische oder einer mechanischen Behandlungsmethode oder einer Kombination der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weisen die Verbundwerkstoffe einen Träger, der zumindest ein Metall, eine Naturfaser oder einen Kunststoff aufweist auf, der nach zumindest einer mechanischen Verformungstechnik bzw. Behandlungsmethode, wie z.B. Ziehen, Stauchen, Walken, Walzen, Recken oder Schmieden modifiziert wurde. Ganz besonders bevorzugt weisen die Verbundwerkstoffe zumindest einen Träger, der zumindest verwobene, verklebte, verfilzte oder keramisch gebundene Fasern, oder zumindest gesinterte oder verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist, auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführung kann ein perforierter Träger verwendet werden. Stoffdurchlässige Träger können auch solche sein, die durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung stoffdurchlässig werden oder gemacht worden sind.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z.B. Asbest, Glasfasern, Steinwollfasern, Kohlefasern, Metalldrähte, Stahldrähte, Polyamidfasern, Kokosfasern, beschichtete Fasern, aufweist. Vorzugsweise werden Träger verwendet, die zumindest verwobene Fasern aus Metall oder Legierungen aufweisen. Als Fasern aus Metall können auch Drähte dienen. Ganz besonders bevorzugt weisen die Verbundwerkstoffe einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Stahl oder Edelstahl, wie z.B. aus Stahldrähten, Stahlfasern, Edelstahldrähten oder Edelstahlfasern durch Weben hergestellte Gewebe, aufweist, welche vorzugsweise eine Maschenweite von 5 bis 500 μm , besonders bevorzugt Maschenweiten von 50 bis 500 μm und ganz besonders bevorzugt Maschenweiten von 70 bis 120 μm , aufweisen.

Der Träger der Verbundwerkstoffe kann aber auch zumindest ein Streckmetall mit einer Porengröße von 5 bis 500 μm aufweisen. Erfindungsgemäß kann der Träger aber auch

zumindest ein körniges, gesintertes Metall, ein gesintertes Glas oder ein Metallvlies mit einer Porenweite von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm, aufweisen.

Die Verbundwerkstoffe weisen vorzugsweise einen Träger auf, der zumindest Aluminium, Silicium, Kobalt, Mangan, Zink, Vanadium, Molybdän, Indium, Blei, Wismut, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin, Edelstahl, Stahl, Messing, eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder Ti beschichtetes Material aufweist.

- 10 Die in den Verbundwerkstoffen vorhandene anorganische Komponente kann zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle, Halbmetalle oder Mischmetalle zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis 5. Hauptgruppe
- 15 oder zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweisen, wobei diese Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25 µm aufweisen. Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder zumindest eine
- 20 Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf. Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest
- 25 einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge oder Ga, wie z.B. TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , BC, SiC, Fe_3O_4 , SiN, SiP, Nitride, Sulfate, Phosphite, Silicide, Spinnelle oder Yttriumaluminiumgranat, oder eines dieser der Elemente selbst auf. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciums Sesquioxid-
- 30

Gläser, aufweisen.

Vorzugsweise liegt zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 260 bis 10000 nm vor.

5

Es kann vorteilhaft sein, wenn die verwendeten Verbundwerkstoffe zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest einer anorganischen Komponente aufweisen. Das Korngrößenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff beträgt von 1:1 bis 1:10000, vorzugsweise von 1:1 bis 1:100. Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen in

10

dem Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01 zu 1 bis 1 zu 0,01 betragen.

Die Stoffdurchlässigkeit der Verbundwerkstoffe kann durch die Korngröße der verwendeten anorganischen Komponente auf Teilchen mit einer bestimmten maximalen Größe begrenzt werden.

15

Die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension, mit welcher die Verbundwerkstoffe erhalten werden können, kann zumindest eine Flüssigkeit, ausgewählt aus Wasser, Alkohol und Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten aufweisen.

20

Der erfindungsgemäß als Trägermaterial verwendbare stoffdurchlässige Verbundwerkstoff kann eine aufgebrachte Schicht aus Verbindungen aus der Gruppe der Zeolithe, der amorphen Mischmetalloxide, der Silikalite, Alumosilikate, Aluminiumphosphate, der partiell ausgetauschten Zeolithe oder einer Mischung aus Verbindungen dieser Gruppe aufweisen. Ganz besonders bevorzugt kann als stoffdurchlässiges Trägermaterial ein Material verwendet werden,

25

welches durch Aufbringen einer Suspension aus Zeolith-Partikeln in einem Sol oder einem Zeolith-Partikel aufweisendem Sol auf einen porösen Träger und anschließendes Verfestigen erhalten wird. Solche Zeolith aufweisenden Trägermaterialien, die auch auf andere Weise erhalten werden können, weisen vorzugsweise dieselbe Zeolithverbindung auf, die durch das

erfindungsgemäße Verfahren in dem Trägermaterial synthetisiert werden soll. Auf diese Weise

30

kann eine größere trennaktive Oberfläche erhalten werden, da die trennaktive Schicht nicht nur zwischen den Poren des Trägermaterials vorhanden ist sondern auch das Trägermaterial selbst

teilweise trennaktiv ist.

Der Verbundwerkstoff weist eine mittlere Porengröße von kleiner 2000 nm, vorzugsweise von kleiner 500 nm und ganz besonders bevorzugt von kleiner 10 nm auf. Die mittlere Porengröße ist im Sinne der Erfindung definiert als das arithmetische Mittel der durch Quecksilberporösometrie bestimmten Porengrößenverteilung. Die maximale Porengröße ist im Sinne der Erfindung so definiert, dass der Verbundwerkstoff nur für Teilchen von einer Größe die kleiner als die maximale Porengröße ist durchlässig ist.

10 Der Verbundwerkstoff kann zumindest eine katalytisch aktive Komponente aufweisen. Die katalytisch aktive Komponente kann mit der anorganischen Komponente identisch sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn die anorganische Komponente an der Oberfläche katalytisch aktive Zentren aufweist.

15 Vorzugsweise weist der Verbundwerkstoff als katalytisch aktive Komponente zumindest ein anorganisches Material, zumindest ein Metall oder zumindest eine metallorganische Verbindung auf, an deren Oberfläche sich katalytisch aktive Zentren befinden. Der Verbundwerkstoff kann als katalytische Komponente auch ein Zeolith, wie z.B. ZSM-5, Fe-ZSM-5, Silikalit oder ein amorphes mikroporöses Mischoxid, wie sie z.B. in DE 195 45 042 und/oder DE 195 06 843
20 beschrieben werden, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Methylsiliciums sesquioxid-Gläser, aufweisen.

Der Verbundwerkstoff kann als katalytisch aktive Komponente aber auch zumindest ein Oxid zumindest eines der Elemente Mo, Sn, Zn, V, Mn, Fe, Co, Ni, As, Sb, Pb, Bi, Ru, Re, Cr, W,
25 Nb, Ti, Zr, Hf, La, Ce, Gd, Ga, In, Tl, Ag, Cu, Li, K, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al und Si aufweisen.

Es kann ebenfalls vorteilhaft sein, wenn der als Trägermaterial verwendete Verbundwerkstoff als katalytisch aktive Komponente zumindest eine Metallverbindung, ausgewählt aus den
30 Verbindungen der Metalle Bi, Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Os, Re, Cu, Fe, Ni, Pd und Co, oder zumindest ein Metall, ausgewählt aus den Metallen Pt, Rh, Ru, Ir,

Au, Ag, Os, Re, Fe, Cu, Ni, Pd und Co, aufweist.

Der in der erfindungsgemäßen Membran als Trägermaterial verwendete Verbundwerkstoff ist vorzugsweise ohne Zerstörung des Verbundwerkstoffes, biegsam bzw. flexibel ausgeführt.

- 5 Vorzugsweise ist der Verbundwerkstoff auf einen kleinsten Radius von bis zu 2 cm biegsam.

Es kann vorteilhaft sein, wenn das stoffdurchlässige Trägermaterial eine homogene Porosität aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn das stoffdurchlässige Trägermaterial eine inhomogene Porosität aufweist. Besonders bevorzugt weist das stoffdurchlässige Trägermaterial Bereiche mit größerer und Bereiche mit kleinerer Porosität auf. Ganz besonders bevorzugt ist das Trägermaterial schichtartig aus Bereichen mit größerer und Bereichen mit kleinerer Porosität aufgebaut. Die Porosität beim Übergang von einer Schicht zur nächsten Schicht nimmt vorzugsweise zu oder ab, sodass ein Porositätsgradient im Trägermaterial vorhanden ist. Unter einem Stoff, der eine homogene Porosität im Sinne der vorliegenden Erfindung aufweist, wird eine Stoff verstanden, der an den Stellen, an denen er Poren aufweist, Poren gleicher oder nahezu gleicher Größe aufweist. Ein erfindungsgemäßes Trägermaterial, welches aus einem Drahtnetz mit aufgebrachtener Keramik besteht wird dann als Trägermaterial mit homogener Porosität verstanden, wenn die Keramik Poren mit einer im wesentlichen gleichen Porengröße aufweist. Ein erfindungsgemäßes Trägermaterial, welches aus einem Drahtnetz mit einer aufgetragenen Keramik, wobei einseitig auf die Keramik eine weitere Keramik mit anderer Zusammensetzung aufgebracht wurde, weist eine inhomogene Porosität im Sinne der vorliegenden Erfindung auf, wenn die beiden Keramiken unterschiedliche Porengrößen aufweisen.

- 25 Die Poren der trennschicht in der erfindungsgemäßen Membran weisen vorzugsweise eine maximale Porenweite von kleiner 10 nm, besonders bevorzugt kleiner 1 nm auf. Vorzugsweise weist die trennschicht in Durchlassrichtung eine Dicke auf, die der maximalen Dicke des Trägers entspricht. Besonders bevorzugt weist die trennschicht in Durchlassrichtung eine Dicke auf, die 1/10 bis 1/100.000, ganz besonders bevorzugt 1/100 bis 30 1/10.000 der Dicke des Trägers entspricht. Übliche Schichtdicken für die trennschicht liegen im Bereich von 1 bis 10 µm. Es ist aber auch möglich dünnere oder dickere trennschicht

Schichten herzustellen, wobei die Schichtdicke durch die Dicke der Schicht des Trägers, in welcher die trennaktive Schicht synthetisiert werden soll, vorgegeben werden kann.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die trennaktive Schicht kristallin ist. Vorzugsweise weist die trennaktive Schicht zumindest eine Verbindung auf, die Molekularsiebeigenschaften aufweist. Besonders bevorzugt weist die trennaktive Schicht zumindest eine kristalline Verbindung aus einem natürlichen oder synthetischem Zeolith, einem Alumosilikat, einem Alumophosphat und/oder einem Metallalumophosphat auf. Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Membran eine trennaktive Schicht auf, die zumindest eine Verbindung aus den Zeolithen NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, Offretit, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-5, ZK-4, Silikalit-1, den Alumosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Mischungen dieser Verbindungen umfasst.

15

Dem Fachmann ist ersichtlich, dass durch Austausch eines Teils des Aluminiums aber auch des Siliziums aus den vorgenannten Verbindungen durch andere Elemente weitere trennaktive Verbindungen erhalten werden können, die andere Trenneigenschaften aufweisen. Diese Verbindungen haben häufig die gleiche Struktur wie die ursprünglichen trennaktiven Verbindungen, haben allerdings andere Gitterkonstanten und damit andere Porengrößen. Für Silizium und/oder Aluminium können in den genannten Verbindungen auch die Elemente Be, Co, Cu, Fe, Zn, B, Cr, Ga, Ge, Sn, Ti, V, Zr, P und/oder V vorhanden sein.

Vorzugsweise ist bei einer erfindungsgemäßen Membran die trennaktive Schicht in der äußersten Schicht im Inneren des Trägermaterials angeordnet. Besonders bevorzugt ist die trennaktive Schicht in den äußersten Schichten aller Seiten eines Trägermaterials im Inneren angeordnet. Werden bei den erfindungsgemäßen Membranen als Trägermaterial Nano-, Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen verwendet, so befindet sich die trennaktive Schicht vorzugsweise in der die Nano-, Mikro- oder Ultrafiltrationsvermögen begründenden Schicht dieser Membranen, die üblicherweise die äußerste Schicht einer Membran darstellt.

30

Die erfindungsgemäße Membran kann je nach verwendetem Trägermaterial flexibel sein.

Insbesondere kann die erfindungsgemäße Membran ohne Verlust der Trenneigenschaften auf einen kleinsten Radius von 5 cm biegebar sein.

Im folgenden wird die Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran beispielhaft beschrieben,
5 ohne dass das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial eine trennaktive Schicht synthetisiert wird. Als Trägermaterial können die vorstehend beschriebenen Trägermaterialien, Verbundwerkstoffe oder üblicherweise als
10 keramische Membranen verwendeten Materialien eingesetzt werden. Vorzugsweise werden flexible stoffdurchlässige Materialien als Trägermaterialien eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden bis auf einen kleinsten Radius von 2 cm biegbare Trägermaterialien eingesetzt. Das stoffdurchlässige Trägermaterial weist außerdem vorzugsweise eine mittlere Porenweite von kleiner 2000 nm, vorzugsweise kleiner 500 nm und ganz besonders bevorzugt
15 kleiner 100 nm auf.

Erfindungsgemäß wird in dem Trägermaterial eine trennaktive Schicht aus Kristallen aus zumindest einer Verbindung ausgewählt aus den Zeolithen NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4,
20 Omega, Offretit, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-5, ZK-4, Silikalit-1, den Alumosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophospho-silikaten oder Mischungen dieser Verbindungen synthetisiert. Es können nicht nur die genannten Verbindungen sondern auch Verbindungen, die durch Austausch insbesondere von Al und/oder Si in diesen Verbindungen durch die Elemente Be, Co, Cu, Fe,
25 Zn, B, Cr, Ga, Ge, Sn, Ti, V, Zr, P und/oder V erhalten werden können, als trennaktive Schicht im Trägermaterial synthetisiert werden. Diese Verbindungen haben häufig die gleiche Struktur wie die ursprünglichen trennaktiven Verbindungen, haben allerdings andere Gitterkonstanten und damit andere Porengrößen.

30 Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung der Membran dadurch, dass die trennaktive Schicht oder eine Vorstufe der trennaktiven Schicht durch Zuführen (Infiltrieren) einer

Kristallisationslösung, welche die Komponenten zur Synthese der trennaktiven Schicht aufweist, in das Trägermaterial und anschließende Kristallisation hergestellt wird. Ganz besonders bevorzugt wird die trennaktive Schicht oder eine Vorstufe der trennaktiven Schicht durch Zuführen (Infiltrieren) einer Kristallisationslösung, welche die Komponenten zur Synthese der trennaktiven Schicht aufweist, in die äußere Schicht des Trägermaterials und anschließende Kristallisation hergestellt. Das Zuführen der Kristallisationslösung erfolgt vorzugsweise so, dass die Kristallisationslösung das in den Poren des Trägermaterials vorhandene Gas, üblicherweise Luft, beim Eindringen ersetzt. Durch diese Maßnahme wird erreicht, dass in einer Schicht des Trägermaterials nach der Kristallisation alle Poren durch die trennaktive Schicht gefüllt sind. Die üblicherweise ohne diese Maßnahme hergestellten Membrane weisen häufig Lufteinschlüsse während des Herstellungsprozesses der trennaktiven Schicht auf, die bei der späteren Verwendung der Membran Fehlstellen, also Poren mit einem zu großen Durchmesser, darstellen, so dass die Selektivität solcher Membrane verschlechtert wird. Bei diesen Verfahren hat das in den Poren vorhandene Gas nicht ausreichend Gelegenheit aus den Poren auszutreten.

15

Das Zuführen der Kristallisationslösung erfolgt vorzugsweise durch Aufsprühen oder Auftropfen der Kristallisationslösung auf das Trägermaterial. Dadurch wird erreicht, dass nicht die gesamte Oberfläche des Trägermaterials gleichzeitig mit der Kristallisationslösung benetzt wird und somit das in den Poren vorhandene Gas entweichen kann. Das Eindringen der Kristallisationslösung in das Trägermaterial erfolgt vorzugsweise durch einfache Kapillarkräfte, welche die Lösung in die Poren saugen. Es kann vorteilhaft sein, wenn auf der Gegenseite des Trägermaterials ein Unterdruck erzeugt wird, so dass die Kristallisationslösung beschleunigt in das Trägermaterial gesaugt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es vorteilhaft sein, die Eindringtiefe der Kristallisationslösung in das Trägermaterial zu kontrollieren. So kann z.B. durch Einstellen der Viskosität der Kristallisationslösung die Eindringtiefe der Kristallisationslösung in das Trägermaterial beeinflusst werden.

Die Eindringtiefe der Kristallisationslösung kann insbesondere aber auch dadurch beeinflusst werden, dass ein besonders geeignetes Trägermaterial verwendet wird. So kann es vorteilhaft

sein, wenn das Trägermaterial eine Schicht aufweist, z.B. eine Ultrafiltrationsschicht, welche nicht für alle in der Kristallisationslösung vorhandenen Komponenten durchlässig ist. Auf dieser Ultrafiltrationsschicht weist das Trägermaterial als äußerste Schicht eine weitere Schicht auf, welche für alle Komponenten der Kristallisationslösung durchlässig ist, wie z.B. eine Mikrofiltrationsschicht. Bei der Verwendung eines solchen Trägermaterials wird die Kristallisationslösung mit allen Komponenten nur in die äußere Schicht eindringen. Durch anschließende z.B. hydrothermale Behandlung mit oder ohne anschließende Calzinierung wird eine Membran erhalten, welche die trennaktive Schicht nur in der äußeren Schicht des Trägermaterials aufweist.

10

Ebenso ist es möglich durch die Verwendung von Trägermaterialien, die Schichten mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, wie z.B. hydrophilierte oder hydrophobierte Schichten aufweisen, einzusetzen. Die Herstellung von Trägermaterialien, welche hydrophobierte Schichten aufweisen, ist z.B. in WO 99/62624 beschrieben. Solche Schichten können z.B. durch Zugabe von siliziumorganischen Verbindungen, wie z.B. Silanen, zum Sol während der Herstellung der Schicht hergestellt werden.

Durch die Verwendung solcher Schichten kann, je nach Eigenschaft der Kristallisationslösung, die Eindringtiefe der Kristallisationslösung gesteuert werden. Handelt es sich z.B. um eine wässrige Kristallisationslösung, so kann z.B. ein Trägermaterial eingesetzt werden, welches eine äußere Schicht aufweist, die hydrophile Eigenschaften besitzt und eine Schicht unter dieser äußeren Schicht, die hydrophobe Eigenschaften aufweist. Beim Zuführen der wässrigen Kristallisationslösung wird diese überwiegend nur die Poren der hydrophilen Schicht ausfüllen. Bei der anschließenden Kristallisation und Calzinierung wird die trennaktive Schicht nur in der äußersten Schicht entstehen. Durch die Vorgabe der Dicke der hydrophilen Schicht lässt sich die maximale Dicke der trennaktiven Schicht einstellen.

25

Auf entsprechende Art und Weise lassen sich Membrane konstruieren, die auf bestimmten Seiten eine bestimmte Durchlässigkeit bzw. Trenneigenschaft aufweisen.

30

Das so vorbehandelte Trägermaterial mit der darin vorhandenen Kristallisationslösung wird zum Kristallisieren vorzugsweise in einen Autoklaven gegeben, in welchem das Trägermaterial mit

weiterer Kristallisationslösung in Kontakt gebracht wird. Vorzugsweise wird nur die Seite des Trägermaterials in Kontakt mit der Kristallisationslösung gebracht, welcher zuvor durch Aufsprühen oder Auftropfen Kristallisationslösung zugeführt wurde. Ist einem Trägermaterial von allen Seiten Kristallisationslösung zugeführt worden, so kann es vorteilhaft sein, das
5 Trägermaterial in die Kristallisationslösung zu tauchen. Üblicherweise wird als Kristallisationslösung dieselbe eingesetzt, welche dem Trägermaterial schon durch Aufsprühen oder Auftropfen zugeführt wurde. Es kann aber auch vorteilhaft sein, eine von der zugeführten Kristallisationslösung verschiedene Kristallisationslösung in dem Autoklaven einzusetzen. Durch die Verwendung einer Kristallisationslösung mit einer geringeren Konzentration als die der beim
10 Zuführen bzw. Aufsprühen verwendeten Kristallisationslösung kann im Autoklaven eine geringere Kristallisationsneigung an der Trägeroberfläche erreicht werden. Als weiteren Vorteil erhält man eine Kostenreduktion durch die Verwendung der verdünnten Kristallisationslösung. Die Verwendung von reinem Wasser ist nicht vorteilhaft, da die Synthese der trennaktiven Schicht im Trägermaterial bei der Verwendung von reinem Wasser im Autoklaven nicht so
15 vollständig in den Poren des Trägermaterials gelingt, dass eine fehlerfreie trennaktive Schicht erhalten wird.

Die Kristallisation kann auf dem Fachmann bekannte Weise z.B. hydrothermal bei einer Temperatur von 70 bis 400 °C und einem Druck von 0,3 bis 200 bar durchgeführt werden.
20 Besonders bevorzugt erfolgt die Kristallisation hydrothermal bei einer Temperatur von 100 bis 250 °C und einem Druck von 0,5 bis 40 bar. Es kann vorteilhaft sein, die Kristallisation mittels eines Temperaturprogrammes zu unterstützen. Vorzugsweise erfolgt das Erwärmen auf die Behandlungstemperatur mit einer Aufheizrate von 1 bis 100 K/h, vorzugsweise von 5 bis 25 K/h. Zur Kristallisation wird das Trägermaterial, welchem die Kristallisationslösung zugeführt
25 wurde, für 12 bis 72 Stunden, ganz besonders bevorzugt 18 bis 36 Stunden bei der Behandlungstemperatur von vorzugsweise 170 bis 250 °C belassen. Es sind aber auch alle anderen Verfahren zur Kristallisation der oben genannten als trennaktive Schicht zu verwendenden Verbindungen möglich.

30 Es kann vorteilhaft sein, nach der Behandlung des Trägermaterials mit der Kristallisationslösung, die erhaltene Membran zu calzinieren. Das Calzinieren erfolgt

vorzugsweise unter Gegenwart von Sauerstoff, z.B. Luftsauerstoff bei einer Temperatur von größer 300 °C, vorzugsweise von größer 500 °C, für eine Zeit von 12 bis 120 Stunden, vorzugsweise für einen Zeitraum von 24 bis 36 Stunden. Besonders bevorzugt erfolgt das Calzinieren bei einem Temperaturbereich von 340 bis 450 °C für eine Zeit von 60 bis 120
5 Stunden. Um thermische Spannungen beim Calzinieren zu vermeiden, kann es außerdem vorteilhaft sein, die zu calzinierende Membran mit einer Aufheizrate von 0,1 bis 1 K/min, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 K/min auf die Calzinierungstemperatur zu bringen. Ebenso vorteilhaft kann es sein, die calzinierte Membran mit einer Abkühlrate von 0,1 bis 1 K/min, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 K/min von der Calzinierungstemperatur auf Raumtemperatur
10 abzukühlen. Durch das Calzinieren werden evtl. in den Kristallisationslösungen und damit im Trägermaterial vorhandene organische Verbindungen, wie z.B. Kristallisationshilfsmittel wie Tetrapropylammoniumverbindungen (TPA-verbindungen) wie z.B. TPAOH oder TPABr, umgesetzt bzw. verbrannt und aus der Membran vertrieben. Des Weiteren wird das Kristallgefüge in der trennaktiven Schicht durch das Calzinieren stabilisiert.

15

Es muss jedoch beachtet werden, dass bei der Verwendung von Trägermaterialien, die Kohlenstoff- oder Naturfasern aufweisen, diese durch das Calzinieren ebenfalls aus dem Trägermaterial durch Verbrennung bzw. Zersetzung ganz oder teilweise entfernt werden. Sollen diese Fasern im Trägermaterial erhalten bleiben, so ist es vorteilhaft, wenn
20 Kristallisationslösungen eingesetzt werden, bei denen ein Calzinieren der Membran nicht notwendig ist, weil sie z.B. keine Kristallisationshilfsmittel aufweisen.

Die Kristallisationslösung weist vorzugsweise zumindest eine Siliziumverbindung, eine Aluminiumverbindung oder eine Phosphorverbindung oder eine Mischung einer oder mehrerer
25 dieser Verbindungen auf. Die Kristallisationslösung weist besonders bevorzugt zumindest ein Silikat, ein Aluminat oder Phosphat oder eine Mischung einer oder mehrerer dieser Verbindungen auf. Vorzugsweise weist die Kristallisationslösung ein Silicium zu Aluminium Verhältnis von 1 bis unendlich auf.

30 Die Kristallisationslösungen können ein oder mehrere Kristallisationshilfsmittel aufweisen. Als solche Kristallisationshilfsmittel eignen sich z.B. Tetraalkylammonium-verbindungen, wie z.B.

Tetrapropylammoniumhydroxid oder -bromid (TPAOH oder TPABr), $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{O}$, Et_4NOH , $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{O}$, oder Kronenether (18-crown-6, 15-crown-5), Tetraethylorthosilikat oder Cetyltrimethylammonium-verbindungen wie $(\text{CTMA})_2\text{O}$. Diese Produkte können als Kristallisationshilfsmittel verwendet werden, sie werden jedoch üblicherweise im Anschluss an
5 die Synthese durch Abbrennen in Luft bei 500 – 600 °C entfernt.

Üblicherweise weist die erfindungsgemäße Kristallisationslösung Wasser auf. Bei der Herstellung der Kristallisationslösungen kann der molare Anteil an Wasser variiert werden, wobei darauf zu achten ist, dass die Kristallisationslösung flüssig bleibt, dass heißt das eine
10 Gelbildung vermieden werden sollte und dass eine Mindestkonzentration in der Kristallisationslösung nicht unterschritten wird, da ansonsten keine Kristallisation stattfinden würde. Es kann in bestimmten Fällen notwendig oder vorteilhaft sein, das Wasser gegen andere Verbindungen auszutauschen. So wird die Synthese von Silicasodalit statt in Wasser in der Gegenwart von Ethylenglykol durchgeführt.

15

In der nachfolgenden Tabelle sind beispielhaft typische Zusammensetzungen von Kristallisationslösungen und die Art bzw. Struktur der trennaktiven Verbindung, welche aus dieser Kristallisationslösung synthetisiert werden kann, angegeben. Bei den angegebenen Zusammensetzungen handelt es sich nur um eine beispielhafte Auswahl, da auch trotz
20 Abweichung von den angegebenen Zusammensetzungen die genannten Verbindungen erhalten werden können. Je nach gewünschtem Zeolith-Typen kann die Zusammensetzung der Kristallisationslösung mehr oder weniger variabel sein. So kann der Zeolith des Typs ZSM-5 auch dann erhalten werden, wenn Abweichungen in der Zusammensetzung der Kristallisationslösung an einem Bestandteil, insbesondere an Siliziumdioxid von 100 % oder
25 mehr vorliegen. Der Zeolith-Typ NaA hingegen wird nur dann erhalten, wenn die Abweichungen von der Idealzusammensetzung der Kristallisationslösung gering sind. Für den Zeolith-A und den ZSM-5 Typen sind jeweils zwei verschiedene mögliche Zusammensetzungen angegeben.

30 Dem Fachmann ist ersichtlich, dass durch Ersatz eines Teils der verwendeten Elemente, insbesondere der Ersatz des Aluminiums aber auch des Siliziums durch andere Elemente weitere

trennaktive Verbindungen erhalten werden können, die andere Trenneigenschaften aufweisen. Diese Verbindungen haben häufig die gleiche Struktur wie die ursprünglichen trennaktiven Verbindungen, haben allerdings andere Gitterkonstanten und damit andere Porengrößen. Zudem können durch den Ersatz des Aluminiums oder Siliziums durch andere Elemente, wie z.B. Übergangsmetallelemente katalytische Eigenschaften erzeugt werden. Eine ausführliche Abhandlung über Zeolithe, deren Synthese sowie deren Modifikation findet man z.B. in J. Weitkamp and L. Puppe, "catalysis and zeolites: fundamentals and applications", Springer-Verlag, Berlin, 1999. Dieser Abhandlung sind auch weitere mögliche Zusammensetzungen für Kristallisationslösungen, sowie Syntheseparameter, zugeschnitten auf bestimmte Zusammensetzungen, zu entnehmen.

Tabelle 1 Kristallisationszusammensetzungen

Molare Zusammensetzung der Kristallisationslösung	Art/Name der synthetisierten, trennaktiven Verbindung
5,03 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :1,35 SiO ₂ :229,6 H ₂ O	Zeolith-NaA
2 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :2 SiO ₂ :120 H ₂ O	Zeolith-NaA
3,4 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :9,5 SiO ₂ :136 H ₂ O	Zeolith Y
2,2 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :10 SiO ₂ :1(15-crown-5):140 H ₂ O	Faujasite
2,2 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :10 SiO ₂ :1(15-crown-5):140 H ₂ O	Silica-reicher EMT-Typ
1,25 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :22,2 SiO ₂ :22,6 Et ₄ OH:258 H ₂ O	ZSM-20
0,53 Na ₂ O:0,47 K ₂ O:Al ₂ O ₃ :50 SiO ₂ :25 Et ₄ NOH:750 H ₂ O	Zeolith Beta
8 K ₂ O:Al ₂ O ₃ :20 SiO ₂ :200 H ₂ O	Zeolith L, K-Form
5,03 Na ₂ O:1,1 (Me ₄ N) ₂ O:Al ₂ O ₃ :13,8 SiO ₂ :210 H ₂ O	Zeolith Omega
4,2 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ : 3 SiO ₂ :180,6 H ₂ O	Zeolith X
3,5 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ :10 SiO ₂ :219 H ₂ O	Mordenit
6 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ :30 SiO ₂ :780 H ₂ O	Mordenit, Silica-reich
6 K ₂ O:2,5 (Me ₄ N) ₂ O: Al ₂ O ₃ :15,3 SiO ₂ :280 H ₂ O	Offretit
5 K ₂ O: 15 Na ₂ O:0,1 (Me ₄ N) ₂ O: Al ₂ O ₃ :60 SiO ₂ :350 H ₂ O	Erionit
3,72 K ₂ O:1,46 KF:1TiCl ₄ :4,85 SiO ₂ :182 H ₂ O, Keime	ETS-10
6,1 (CTMA) ₂ O:5,2 (Me ₄ N) ₂ O:0,23 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :33,2 SiO ₂ :789 H ₂ O	Mesoporöses Alumosilikat
5 Na ₂ O: 100 SiO ₂ :15 (TPA) ₂ O: 1420 H ₂ O	Silikalit
(5-14) Na ₂ O: Al ₂ O ₃ :(50-70) SiO ₂ :(1000-3200) H ₂ O	ZSM-5 (MFI)
171 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ :1 (TPA) ₂ O:100 SiO ₂ :23848 H ₂ O	ZSM-5

Grundsätzlich sind alle einschlägig bekannten, für die Herstellung von Zeolithen verwendeten Zusammensetzungen geeignet. So führt z.B. auch eine Zusammensetzung von 2 Teilen SiO_2 zu 2 Teilen Na_2O zu einem Teil Al_2O_3 und zu 120 Teilen Wasser zu einem Zeolithen des A-Typs und eine Zusammensetzung von 10 Teilen SiO_2 zu 14 Teilen Na_2O zu einem Teil Al_2O_3 zu 840
5 Teilen Wasser zu einem Zeolithen des X-Typs. Um auf die gewünschten Porengröße zu kommen, sind selbstverständlich viele Arten von Zeolithen, z.B. vom ZSM-5-Typ, A-Typ, X-Typ, Y-Typ usw., geeignet. Die erfindungsgemäß erreichbaren Porengrößen der trennaktiven Schicht können, abhängig von der für die trennaktive Schicht gewählten Verbindung, von 0,26 nm x 0,57 nm (Mordenit) über 0,53 nm x 0,56 nm (ZSM-5) und 0,76 nm x 0,64 nm (Zeolith
10 Beta) bis zu 1,6 nm bis 10,0 nm (mesoporöse Alumosilikate) betragen.

Durch die Variation der Zusammensetzung, insbesondere des Silizium zu Aluminium Verhältnisses lassen sich Porengröße und Eigenschaften der Verbindungen ebenfalls beeinflussen. Ein hohes Si/Al Verhältnis, häufig auch als Modul bezeichnet, führt häufig dazu, dass der Zeolith hydrophobe Eigenschaften aufweist.

15

Die Auswahl des jeweils am besten geeigneten Zeolith-Typs oder der am besten geeigneten trennaktiven Verbindung, wie z.B. mikroporöses Silikat, mikroporöses Phosphat oder mikroporöses amorphes oder kristallines Mischmetalloxid, richtet sich nach der gewünschten Porengröße und nach dem Trennproblem selbst.

20

Die erfindungsgemäße Membran kann in Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Verbindungen oder Molekülen als Trennmembran eingesetzt werden. Insbesondere kann die erfindungsgemäße Membran in Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Verbindungen oder Molekülen mit gleichem Molekulargewicht und unterschiedlicher Struktur, wie z.B. in
25 Verfahren zur Trennung von n-Butan und iso-Butan, als Trennmembran eingesetzt werden. Ebenso kann die Membran als Trennmembran in Verfahren zur Abtrennung von Teilchen, Partikeln, Verbindungen oder Molekülen eingesetzt werden, die eine durchschnittliche Größe von kleiner 10 nm aufweisen.

Die erfindungsgemäße Membran ist außerdem geeignet zum Einsatz als Trennmembran in
30 Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Molekülen oder Verbindungen gleichen Molekulargewichts aber unterschiedlichem Adsorptionsverhalten an Zeolithporenwänden. Bei

diesem Verfahren wird das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der zu trennenden Verbindungen oder Moleküle in der trennaktiven Schicht, die in diesem Fall vorzugsweise zumindest eine zeolithische Verbindung aufweist, zur Trennung ausgenutzt.

- 5 Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Membranen für den Einsatz als Trennmembran bei der Durchführung von Pervaporations- oder Dampfpermeations-Verfahren. Diese Verfahren werden z.B. bei der Trennung von Alkohol-Wasser-Gemischen, insbesondere von Ethanol-Wasser-Gemischen, eingesetzt. Bei der Pervaporation wird eine flüssiges Gemisch der Membran zugeführt und das Permeat verlässt die Membran auf der anderen Seite als
- 10 Dampfphase. Bei der Dampfpermeation wird das zu trennende Gemisch der Membran bereits dampfförmig zugeführt. Die Trennung von Ethanol-Wasser-Gemischen mittels Pervaporation wird üblicherweise bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C durchgeführt, während die Trennung mittels der Dampfpermeation bei einer Temperatur von mehr als 100 °C durchgeführt wird. Für diese Verfahren ist eine erfindungsgemäße Membran als Trennmembran besonders geeignet, da
- 15 sie eine höhere Temperaturbeständigkeit aufweist als Membranen auf Basis von organischen Polymeren.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membran und die erfindungsgemäße Membran werden anhand der Figuren Fig. 1 bis Fig. 5 näher beschrieben,

20 ohne dass die Erfindung auf die Ausführungsarten beschränkt sein soll.

Fig. 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des in Beispiel 1 behandelten Trägermaterials. Es sind Zeolithkristalle auf der Oberfläche des Trägermaterials zu erkennen, die trennaktive Schicht befindet sich aber in den Poren.

25

Fig. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des verwendeten Trägermaterials im unbehandelten Zustand.

30 Fig. 3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchflächen des unbehandelten Trägermaterials. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Trägermaterial Poren vorhanden sind.

Fig. 4 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche des in Beispiel 1 behandelten Trägermaterials. Die in Fig. 3 erkennbaren Poren sind bei dieser Aufnahme nicht zu erkennen, da die Poren mit Zeolithkristallen gefüllt sind.

- 5 Fig. 5 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm des Al_2O_3 -Trägers (a), der Al_2O_3 /MFI-Membran aus Beispiel 1 (b) und die Referenzdaten für MFI (c). Ein Vergleich der in den Diagrammen b und c abgebildeten Beugungsmuster bestätigt, dass die Membran gemäß Beispiel 1 Zeolithe des MFI-Typs aufweist.

10 Beispiel 1: Herstellung einer Zeolithmembran des MFI-Typs

Es wurde eine Kristallisationslösung zur Synthese eines Zeolithen vom MFI-Typ hergestellt. Dazu wurden in 172 g destilliertem Wasser 3,2 g NaOH-Plätzchen und 64 g Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) gelöst. Diese Lösung wurde mit 320 g kolloidalem
15 Kieselöl (Carl Roth GmbH Co, Karlsruhe) vermischt und durch Rühren homogenisiert. Die so erhaltene Kristallisationslösung hatte die molare Zusammensetzung $100 \text{ SiO}_2 : 15 (\text{TPA})_2\text{O} : 5 \text{ Na}_2\text{O} : 1420 \text{ H}_2\text{O}$. Diese Kristallisationslösung wurde langsam auf eine als Trägermaterial dienende flexible keramische Membran getropft. Als flexible, keramische Membran wurde ein nach WO 99/15262 hergestellter Verbundwerkstoff, der dadurch erhalten wurde, dass ein Sol
20 aus 120 g Titantriisopropylat, 60 g Wasser, 100 g Salzsäure (25 %-ig) und 280 g Aluminiumoxid (SC530SG, Fa. Alcoa, Deutschland) auf einen Träger aus einem Quadratmaschengewebe aus Edelstahl (Paul GmbH, Deutschland) mit einer Maschenweite von 150 μm aufgetragen wurde und bei 350 °C für 10 Minuten verfestigt wurde, verwendet. Dieser
25 durch das Auftropfen der Kristallisationslösung von dieser infiltriert.

Das infiltrierte Trägermaterial wurde im Autoklaven mit einer Halterung fixiert. Anschließend wurde soviel Kristallisationslösung in den Autoklaven gefüllt, dass das Trägermaterial vollständig von der Kristallisationslösung bedeckt war. Die hydrothermale Zeolithsynthese fand
30 bei einer Temperatur von 175 °C über einen Zeitraum von 17 Stunden statt. Im Anschluss an die Synthese wurde die Membran aus dem Autoklaven entnommen, mit destilliertem Wasser

gewaschen und 24 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die getrocknete Membran wurde anschließend bei einer Temperatur von 540 °C für 16 Stunden calciniert. Die Aufheizrate betrug von Raumtemperatur bis 250 °C 1 Kmin⁻¹, von 250 °C bis 540 °C 0,2 Kmin⁻¹. Die Abkühlgeschwindigkeit betrug von 540 °C bis 250 °C 0,2 Kmin⁻¹, von 250 °C bis
5 Raumtemperatur 1 Kmin⁻¹.

Die Membran wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Oberfläche war zum Teil mit dicht miteinander und mit der Oberfläche verwachsenen Zeolithkristallen bedeckt (Fig. 2). Die Ansicht der Bruchflächen zeigte die lückenlose Kristallisation der trennaktiven Schicht aus
10 Zeolith innerhalb der Porenstruktur des Trägermaterials (Fig. 4). Mittels Röntgendiffraktometrie wurde nachgewiesen, dass es sich bei dem Kristallisationsprodukt ausschließlich um den Zeolith der Struktur MFI handelte (Fig. 5).

Beispiel 2: Herstellung einer Zeolithmembran des A-Typs

15

Eine 22 %-ige Natriumaluminat-Lösung in Wasser wird mit einer 34 %-igen Lösung von Natriumsilikat in Wasser im Verhältnis 1:1 zu einer Kristallisationslösung gemischt. Diese Kristallisationslösung wurde langsam auf eine als Trägermaterial dienende flexible keramische Membran getropft. Als flexible, keramische Membran wurde ein nach WO 99/15262
20 hergestellter Verbundwerkstoff, der dadurch erhalten wurde, dass ein Sol aus 120 g Titantriisopropylat, 60 g Wasser, 100 g Salzsäure (25 %-ig) und 280 g Aluminiumoxid (SC530SG, Fa. Alcoa, Deutschland) auf einen Träger aus einem Quadratmaschengewebe aus Edelstahl (Paul GmbH, Deutschland) mit einer Maschenweite von 150 µm aufgetragen wurde und bei 350 °C für 10 Minuten verfestigt wurde, verwendet. Dieser planare, flexible,
25 symmetrische α -Al₂O₃-Membran mit einem Durchmesser von 60 mm wurde durch das Auftropfen der Kristallisationslösung von dieser infiltriert.

Das infiltrierte Trägermaterial wurde im Autoklaven mit einer Halterung fixiert. Anschließend wurde soviel Kristallisationslösung in den Autoklaven gefüllt, dass das Trägermaterial
30 vollständig von der Kristallisationslösung bedeckt war. Die hydrothermale Zeolithsynthese fand bei einer Temperatur von 170 °C über einen Zeitraum von 17 Stunden statt. Im Anschluss an die

Synthese wurde die Membran aus dem Autoklaven entnommen, mit destilliertem Wasser gewaschen und 2 Stunden bei 120 °C getrocknet. Es wurde eine Membran erhalten, die als trennaktive Schicht eine Schicht der Verbindung Zeolith A aufweist.

Patentansprüche:

1. Membran, die ein stoffdurchlässiges Trägermaterial und eine trennaktive Schicht aufweist,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Membran zumindest eine trennaktive Schicht in dem stoffdurchlässigen
Trägermaterial aufweist.
2. Membran mit zumindest einer trennaktiven Schicht in einem stoffdurchlässigen
Trägermaterial, die durch Einbringen einer Kristallisationslösung, welche die zur Synthese
10 der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten aufweist, in ein Trägermaterial, wobei
die in den Poren des Trägermaterial vorhandenen Gase von der Kristallisationslösung aus
dem Trägermaterial verdrängt werden, und anschließende Kristallisation der trennaktiven
Schicht im Trägermaterial erhältlich ist.
- 15 3. Membran nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Poren der trennaktiven Schicht eine maximale Porenweite von kleiner 10 nm
aufweisen.
- 20 4. Membran nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Poren eine maximale Porenweite von kleiner 7 nm aufweisen.
5. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass das stoffdurchlässige Trägermaterial Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination
dieser Materialien aufweist.
6. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass das stoffdurchlässige Trägermaterial Gewebe, Vliese, Sinterpulver oder Sinterfasern

aus Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien aufweist.

7. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass das stoffdurchlässige Trägermaterial ein Material ist, welches als Mikrofiltrationsmembran, Ultrafiltrationsmembran, Nanofiltrationsmembran oder Gasseparationsmembran verwendet werden kann.

8. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,

10 dadurch gekennzeichnet,

dass das stoffdurchlässige Trägermaterial eine homogene Porösität aufweist.

9. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass das stoffdurchlässige Trägermaterial eine inhomogene Porösität aufweist.

10. Membran nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass das stoffdurchlässige Trägermaterial Bereiche mit größerer und Bereiche mit kleinerer Porösität aufweist.

11. Membran nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass die Bereiche mit größerer und Bereiche mit kleinerer Porösität schichtartig aufgebaut sind.

12. Membran nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Porösität beim Übergang von einer zu nächsten Schicht zunimmt oder abnimmt.

30

13. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12,

- dadurch gekennzeichnet,
dass die trennaktive Schicht in Durchlassrichtung eine Dicke, kleiner oder gleich der Dicke des Trägermaterials aufweist.
- 5 14. Membran nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die trennaktive Schicht in Durchlassrichtung eine Dicke von 1/10 bis 1/100.000 der Dicke des Trägermaterials aufweist.
- 10 15. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass die trennaktive Schicht zumindest eine Verbindung aufweist, die Molekularsiebeigenschaften aufweist.
- 15 16. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass die trennaktive Schicht zumindest eine Verbindung aus einem natürlichen und/oder synthetischem Zeolith, einem Alumosilikat, einem Alumophosphat und/oder einem Metallalumophosphat aufweist.
- 20 17. Membran nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die trennaktive Schicht zumindest eine kristalline Verbindung ausgewählt aus den Zeolithen NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35,
25 ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-5, ZK-4, den Alumosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Mischungen dieser Verbindungen aufweist.
- 30 18. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,

dass die trennaktive Schicht in der äußersten Schicht im Inneren des Trägermaterials angeordnet ist.

19. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die trennaktive Schicht in der äußersten Schicht aller Seiten eines Trägermaterials im Inneren angeordnet ist.
20. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Membran flexibel ist.
21. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Membran ohne Verlust der Trenneigenschaften auf einen kleinsten Radius von 5 cm biegebar ist.
22. Verfahren zur Herstellung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial eine trennaktive Schicht synthetisiert wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass in dem Trägermaterial eine trennaktive Schicht aus zumindest einer kristallinen
25 Verbindung ausgewählt aus den Zeolithen NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-5, ZK-4, den Alumosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Mischungen dieser Verbindungen synthetisiert wird.
- 30 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 oder 23,

dadurch gekennzeichnet,
dass die trennaktive Schicht oder eine Vorstufe der trennaktiven Schicht durch Zuführen einer Kristallisationslösung, welche die Komponenten zur Synthese der trennaktiven Schicht aufweist, in das Trägermaterial und anschließende Kristallisation hergestellt wird.

5

25. Verfahren nach Anspruch 24,

dadurch gekennzeichnet,

dass die trennaktive Schicht oder eine Vorstufe der trennaktiven Schicht durch Zuführen einer Kristallisationslösung, welche die Komponenten zur Synthese der trennaktiven

10

Schicht aufweist, in die äußere Schicht des Trägermaterials und anschließende Kristallisation hergestellt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 oder 25,

dadurch gekennzeichnet,

15

dass die Kristallisation hydrothermal bei einer Temperatur von 70 bis 400 °C und einem Druck von 0,3 bis 200 bar durchgeführt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26,

dadurch gekennzeichnet,

20

dass die Kristallisation hydrothermal bei einer Temperatur von 100 bis 250 °C und einem Druck von 0,5 bis 40 bar durchgeführt wird.

28. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 27,

dadurch gekennzeichnet,

25

dass das stoffdurchlässige Trägermaterial flexibel ist.

29. Verfahren nach Anspruch 28,

dadurch gekennzeichnet,

dass das stoffdurchlässige Trägermaterial auf einen kleinsten Radius von 2 cm biegebar ist.

30

30. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 29,

dadurch gekennzeichnet,

dass das stoffdurchlässige Trägermaterial eine mittlere Porenweite von kleiner 2000 nm aufweist.

- 5 31. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 24 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kristallisationslösung zumindest ein Silikat aufweist.
- 10 32. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 24 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kristallisationslösung zumindest ein Aluminat aufweist.
- 15 33. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 24 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kristallisationslösung zumindest ein Silikat und zumindest ein Aluminat aufweist.
34. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 für die
Trennung von Verbindungen oder Molekülen aus Stoffgemischen.
- 20 35. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 für die
Abtrennung von Verbindungen oder Molekülen, die eine durchschnittliche Größe von
kleiner 10 nm aufweisen, aus Stoffgemischen.
- 25 36. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 für die
Trennung von Mischungen aus Verbindungen oder Molekülen, die bei gleichem
Molekulargewicht ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten an Zeolithporenwänden
aufweisen.
- 30 37. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 für die
Trennung von Mischungen aus Verbindungen oder Molekülen, die bei gleichem
Molekulargewicht eine unterschiedliche Geometrie oder Struktur aufweisen.

38. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 als Membran in der Pervaporation oder der Dampfpermeation.

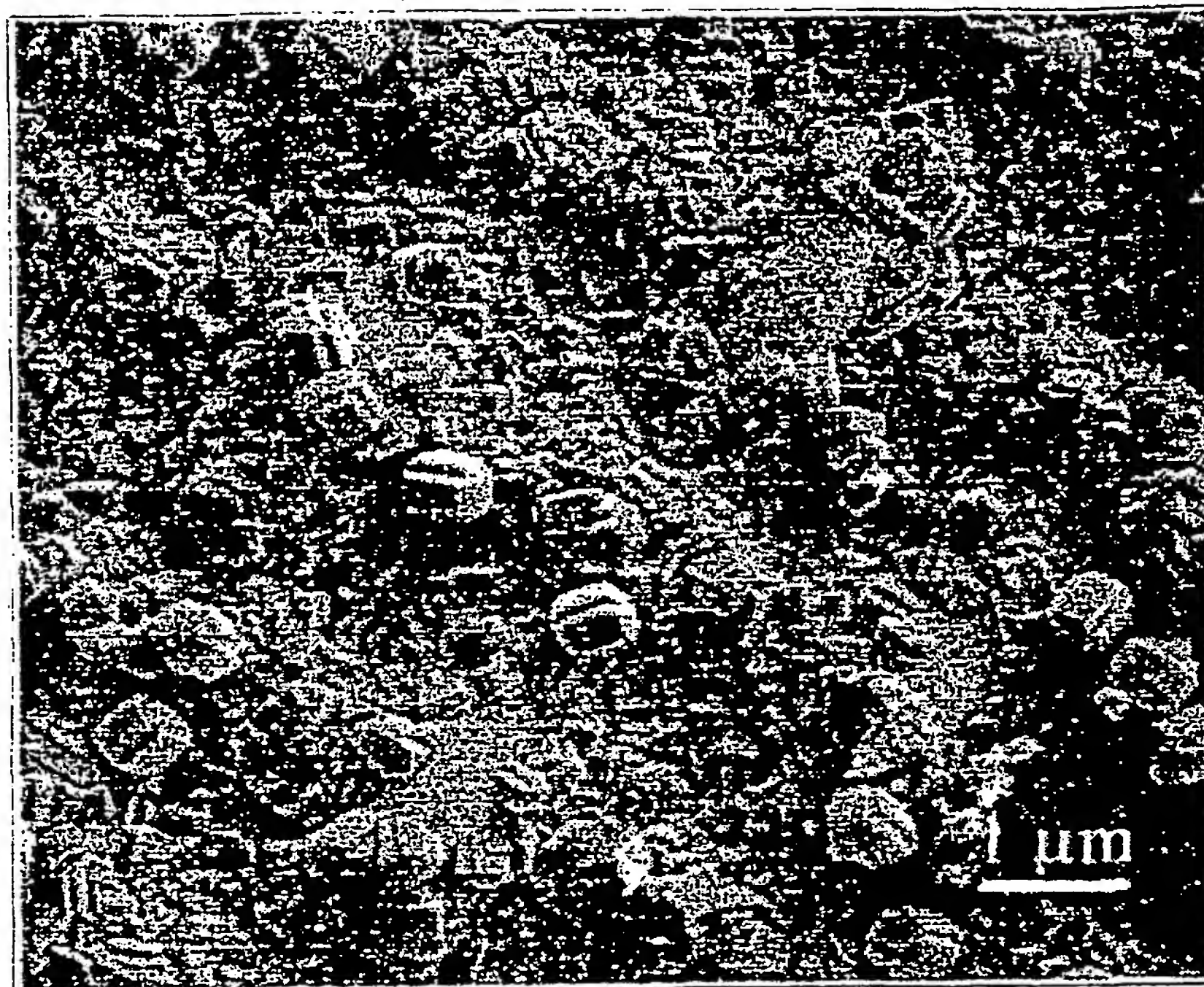


Fig. 1

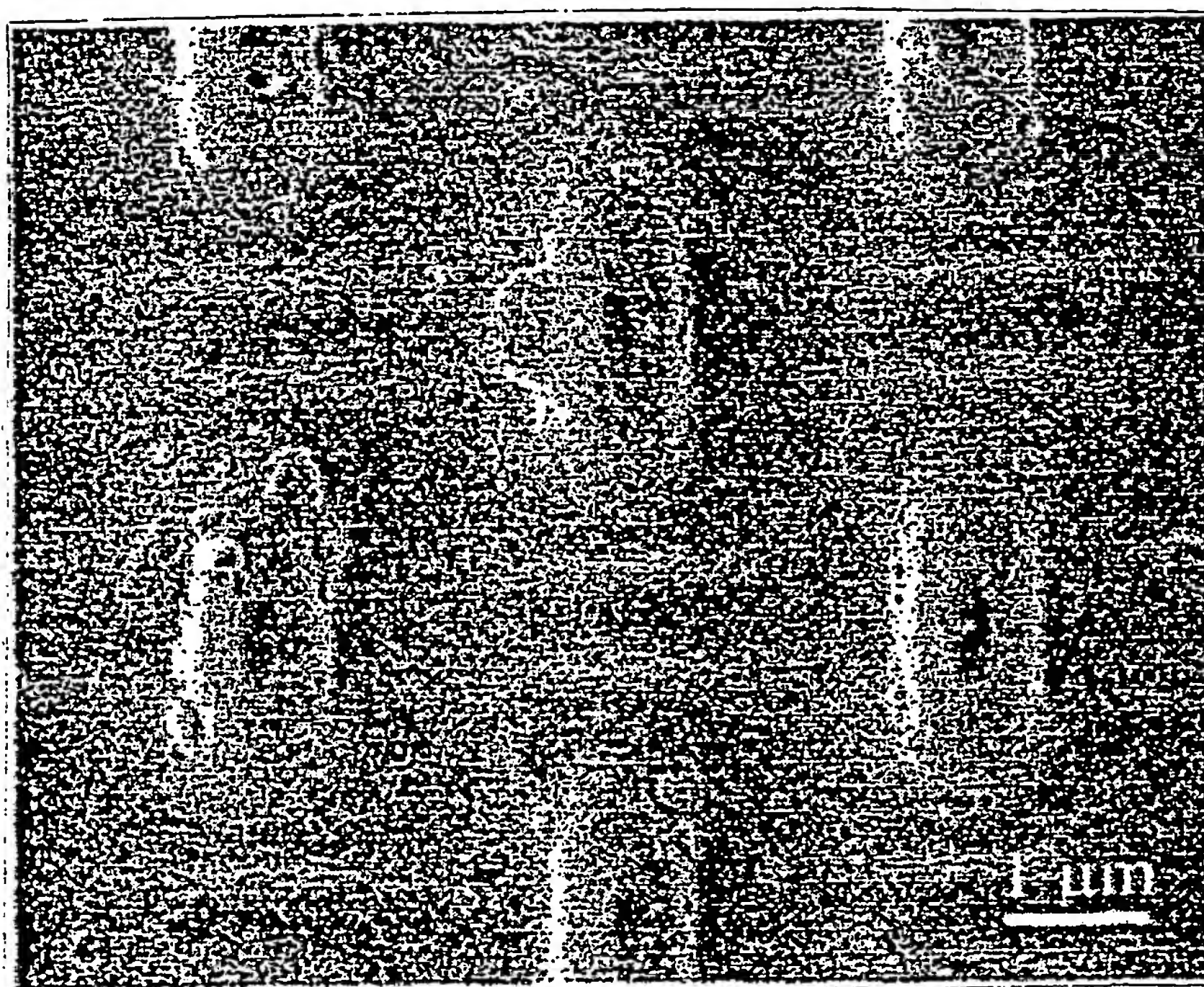


Fig. 2

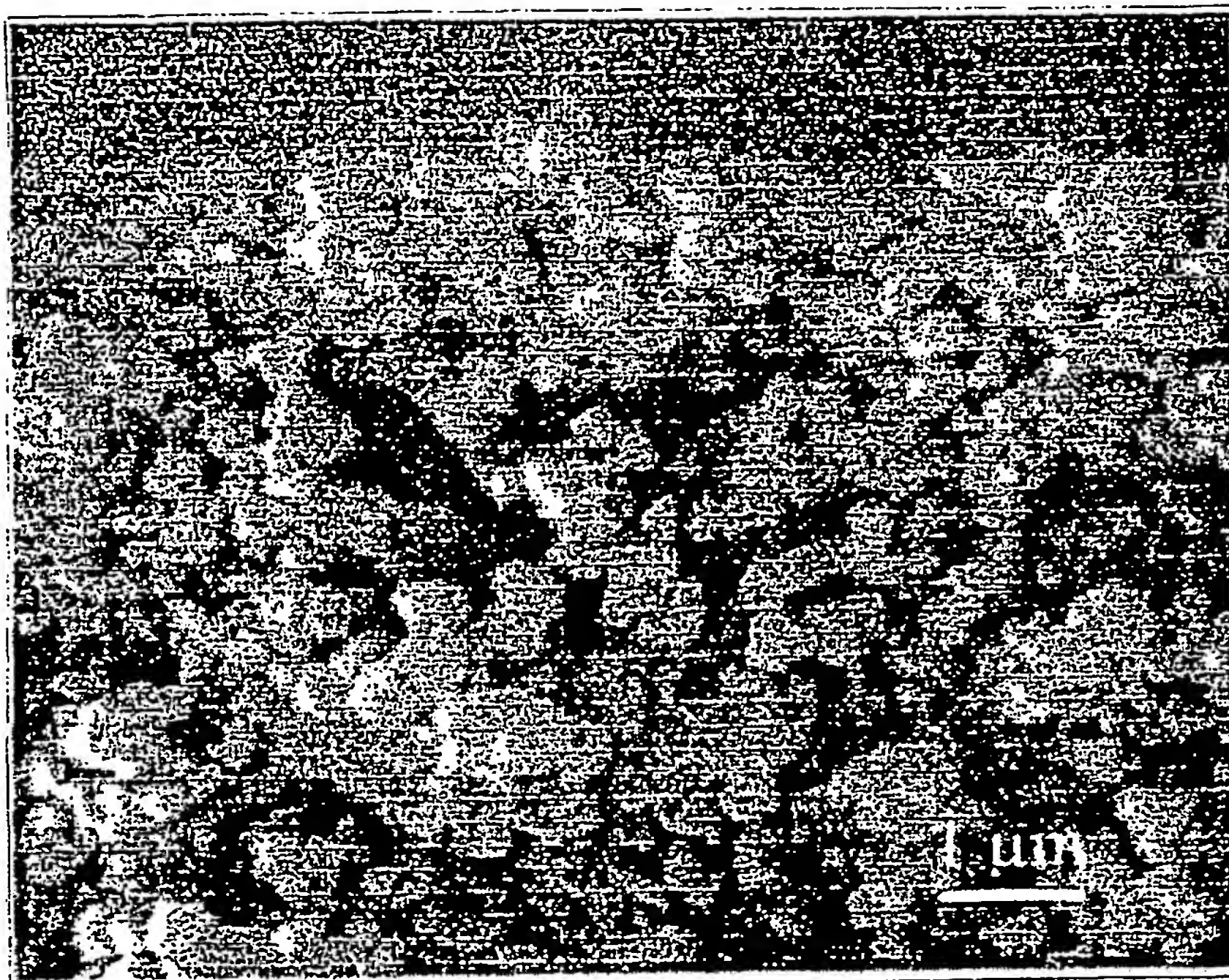


Fig. 3

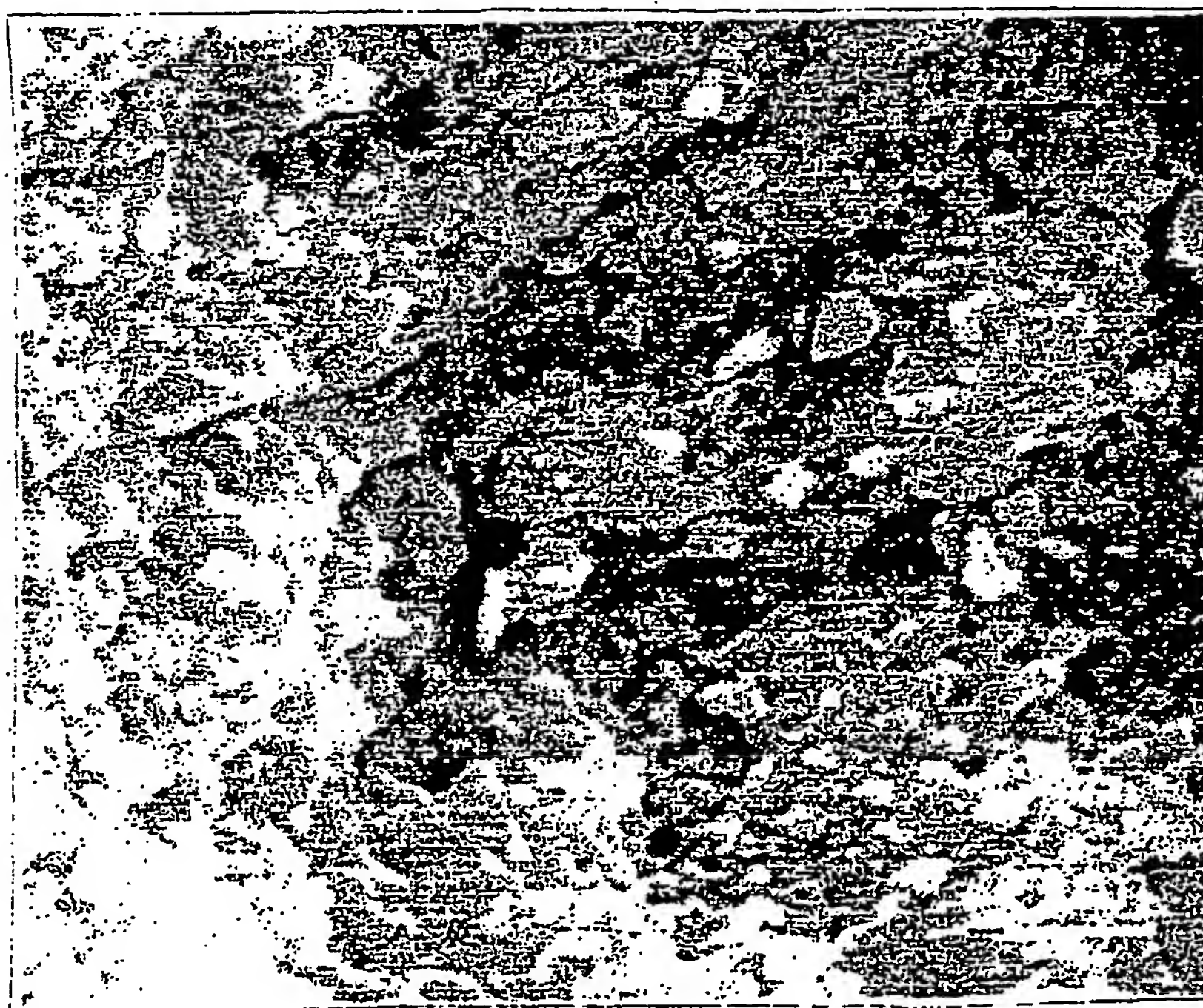


Fig. 4

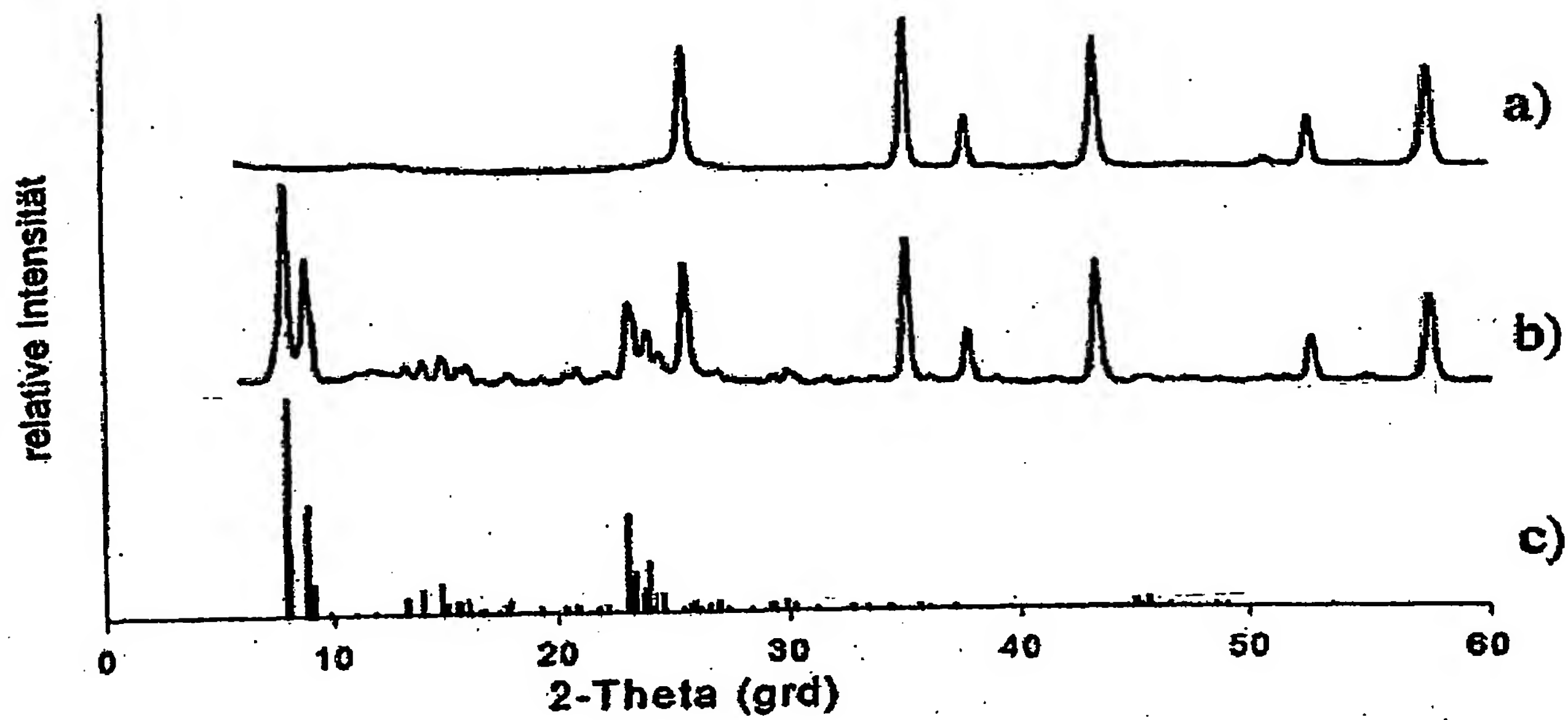


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/EP 01/11756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01D71/02 B01D67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 295 21 398 U (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 3 April 1997 (1997-04-03) cited in the application the whole document	1-38
X	EP 0 180 200 A (H. SUZUKI) 7 May 1986 (1986-05-07) page 4, line 17 - line 26 page 8, line 8 - line 15 page 9, line 8 - page 16, line 7 claims 1,2	1-38
X	US 3 244 643 A (SOCONY MOBIL OIL) 5 April 1966 (1966-04-05) the whole document	1-38

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2002

Date of mailing of the international search report

13/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 01/11756

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 672 388 A (EXXON RESEARCH & ENGINEERING) 30 September 1997 (1997-09-30) claims 1-5; example 3 -----	1-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/11756

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 29521398	U	20-02-1997	FR 2719238 A1 DE 29521398 U1 WO 9529751 A1	03-11-1995 20-02-1997 09-11-1995
EP 180200	A	07-05-1986	JP 1903693 C JP 6028706 B JP 61107902 A EP 0180200 A2	08-02-1995 20-04-1994 26-05-1986 07-05-1986
US 3244643	A	05-04-1966	NONE	
US 5672388	A	30-09-1997	AT 208228 T AU 701459 B2 AU 3003895 A CA 2191888 A1 DE 69523760 D1 EP 0769980 A1 JP 10502573 T WO 9601682 A1 ZA 9505235 A	15-11-2001 28-01-1999 09-02-1996 25-01-1996 13-12-2001 02-05-1997 10-03-1998 25-01-1996 01-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11756

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D71/02 B01D67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 295 21 398 U (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 3. April 1997 (1997-04-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-38
X	EP 0 180 200 A (H. SUZUKI) 7. Mai 1986 (1986-05-07) Seite 4, Zeile 17 - Zeile 26 Seite 8, Zeile 8 - Zeile 15 Seite 9, Zeile 8 - Seite 16, Zeile 7 Ansprüche 1,2	1-38
X	US 3 244 643 A (SOCONY MOBIL OIL) 5. April 1966 (1966-04-05) das ganze Dokument	1-38



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. März 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11756

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 672 388 A (EXXON RESEARCH & ENGINEERING) 30. September 1997 (1997-09-30) Ansprüche 1-5; Beispiel 3 -----	1-38

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu veröffentlichten, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11756

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument-	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 29521398 U	20-02-1997	FR 2719238 A1 DE 29521398 U1 WO 9529751 A1	03-11-1995 20-02-1997 09-11-1995
EP 180200 A	07-05-1986	JP 1903693 C JP 6028706 B JP 61107902 A EP 0180200 A2	08-02-1995 20-04-1994 26-05-1986 07-05-1986
US 3244643 A	05-04-1966	KEINE	
US 5672388 A	30-09-1997	AT 208228 T AU 701459 B2 AU 3003895 A CA 2191888 A1 DE 69523760 D1 EP 0769980 A1 JP 10502573 T WO 9601682 A1 ZA 9505235 A	15-11-2001 28-01-1999 09-02-1996 25-01-1996 13-12-2001 02-05-1997 10-03-1998 25-01-1996 01-04-1996

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.